

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 31 DEC 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 54 642.8

Anmeldetag: 22. November 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Enzymatische Synthese von Polyolacrylaten

IPC: C 12 P, C 07 C, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag



Sleek

Enzymatische Synthese von Polyolacrylaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten sowie ein Verfahren zur Herstellung polymerer Polyolacrylate, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polymere und deren Verwendung zur Herstellung strahlungshärtbaren und/oder thermisch härtbaren Lacken.

5

Stand der Technik:

Die Polyolacrylate sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Die chemische Synthese von Polyolacrylaten erfolgt durch direkte Ver- oder Umesterung von Acrylsäure oder Acrylsäureestern mit Polyolen und verläuft bei Temperaturen von über 100 °C unter Säurekatalyse. Wegen der hohen Temperaturen ist der Zusatz großer Mengen von Polymerisationsinhibitoren notwendig. Es entstehen komplexe und oft dunkle Produktgemische. Diese werden entweder durch aufwendige alkalische Auswaschungen mitsamt der überstöchiometrischen Acrylsäure aus dem 15 Produktlösung entfernt oder verbleiben im Produkt. Das Waschverfahren ist langwierig und teuer, da sich vor allem teilveresterte Produkte nur langsam extrahieren lassen und aufgrund der höheren Hydrophilie der Produkte schlechte Ausbeuten ergeben. Die Zusammensetzung bei höheren Polyolen ist aufgrund des hohen Acrylsäureüberschusses zu den höheracrylierten Produkten verschoben. Diese sind in thermisch härtenden Systemen nicht erwünscht, da sich diese 20 Produkte aus dem Film herauslösen, an die Oberfläche diffundieren und für die Verwendung sehr negativ, als weichmachende Komponente in allein thermisch gehärtenden Filmen klebrige Oberflächen ergeben können (siehe V1).

Alternativ sind Polyolacrylate durch ringöffnende Addition von Oxiranen mit Acrylsäure zugänglich. Diese Produkte sind in der Regel durch ein breites Nebenproduktspektrum gekennzeichnet, da sich die Ausgangsstoffe aus Umsetzungen von Alkoholen mit Epichlorhydrin ergeben, d.h. der Chlorgehalt ist durch die nicht-regioselektive Reaktion sehr hoch.

25

Bei der biokatalytischen Synthese beschreitet man bisher in wesentlichen zwei verschiedene 30 Wege. Der erste Herstellungsweg verläuft über die Verwendung aktivierter Acrylsäurederivate. Insbesondere sind derartige biokatalytische Synthesen mit Vinyl(meth)acrylat (z.B. Derango et al., *Biotechnol Lett*. 1994, 16, 241-246); Butandiolmonooximester von (Meth)acrylsäure (Athawale und Manjrekar, *J. Mol. Cat. B Enzym.* 2000, 10, 551-554) oder Trifluoroethyl(meth)acrylat (Po-

tier et al., *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 3597-3600) bekannt. Solche aktivierte Acrylsäurederivate sind aber wegen ihrer hohen Herstellkosten für eine wirtschaftliche Synthese von Polyolacrylaten nicht von Interesse.

5 Die Biokatalytische Herstellung von Alkohololacrylaten kann auch durch enzymatische Ver- oder Umesterung von Acrylsäure oder Alkylacrylaten mit verschiedenen Alkoholen erfolgen.

So beschreibt beispielsweise die JP-A- 59220196 die Veresterung von Acrylsäure mit Diolen in wässrigem Phosphatpuffer mit Hilfe eines Enzymrohextrakts aus *Alcaligenes sp.* und ungesättigte

10 Fettalkohole können mit Methyl- oder Ethylacrylat enzymatisch umgeestert werden (Warwel et al., *Biotechnol Lett.* 1996, 10, 283-286). Nurok et al. (*J. Mol. Cat. B Enzym.* 1999, 7, 273-282)

beschreibt die Lipase-katalysierte Umesterung von 2-Ethylhexanol mit Methylacrylat. Die enzymatische Umesterung von cyclischen und offenkettigen Alkandiolen mit Ethylacrylat gelingt mit einer Lipase aus *Chromobacterium viscosum* (Hajjar et al., *Biotechnol. Lett.* 1990, 12, 825-830).

15 In der US-A-5,240,835 (Genencor International Inc., 1989) wird die Umesterung von Alkylacrylaten mit Alkoholen unter Katalyse eines Biokatalysators aus *Corynebacterium oxydans* beschrieben. Beispielhaft wird dort die Reaktion von einem 96-fachen molaren Überschuß Ethylacrylat mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol aufgeführt. Lediglich 21 % Ausbeute wurden nach 3 Tagen bei 30 °C erhalten. Tor et al. (*Enzym. Microb. Technol.* 1990, 12, 299-304) veresterten Ethylengly-

20 kol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol und Glycerin mit Methyl- oder Ethyl(meth)acrylat. Die Reaktionen wurden von der Esterase aus Schweineleber (PLE) katalysiert, die mit Glutardialdehyd und Polyacrylamid-Hydrazid behandelt worden war. Diese spezielle Vorbehandlung des Enzyms war notwendig, um es gegenüber der wässrigen Substratlösung

zu stabilisieren. Die Veresterung von Glycerin erfolgte bei einer Substratkonzentrat von 20 mM und die Lösung enthielt 30 Vol.-% eines 50 mM Phosphatpuffers. (vgl. auch IL 090820, 1989). In der EP-A-999 229 (Goldschmidt AG, 1999) wird die Lipase-katalysierte Umesterung von (Meth)Acrylsäure oder Alkyl(meth)acrylaten mit Polyoxalkylenen (z.B. Polyethylenglykol) beschrieben. Geeignete Polyoxalkylene enthalten 4-200, bevorzugt 8-120 Oxyalkyleneinheiten.

30 Ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Zuckeracrylaten ist in der älteren DE-A-101 56 352.3 beschrieben.

Die biokatalytische Herstellung von Acrylaten mehrwertiger (3 und mehr Hydroxylgruppen) Alko-

hole, speziell aliphatischer cyclischer oder nichtcyclischer, ist jedoch bisher noch nicht beschrie-

ben worden. Insbesondere ist aus dem Stand der Technik die enzymatische Herstellung niedri-

gacylierter, aliphatischer Polyole, d.h. nicht vollständig acrylierter Polyole, nicht bekannt.

Diese Verbindungen sind für eine Verwendung in zweifach härrenden Systemen besonders interessant. Zum einen möchte man die sehr positiven mechanischen Eigenschaften strahlenhärtbarer Lacke mit der zusätzlichen Möglichkeit der thermischen Härtung infolge der unvollständigen

5 Härtung in Schattenbereichen bei der Lackierung von dreidimensionalen Objekten kombinieren. Ziel ist eine hochkratzfeste, geruchsfreie und klebefrei Oberfläche auf unterschiedlichen Substraten. Diese sind mit derzeitigen Produkten nur schwer herstellbar, da bei der konventionellen Veresterung sehr hohe Anteile an vollständig acrylierten oder vollständig nicht-acrylierten Produkten anfallen, sind diese entweder nach der rein thermischen oder rein strahlenhärtbaren Härtung noch extrahierbar.

10

Kurze Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Acrylaten höherwertiger aliphatischer Alkohole zu entwickeln. Die Synthese sollte insbesondere bei guter Ausbeute an niedrigacrylierten Produkten, wie z.B. Polyol-Mono- und Polyol-Di-acrylat, durchführbar sein, aber auch zu vollständig veresterten Produkten führen. Insbesondere sollte auf eine wässrige Aufarbeitung/Extraktion der Produkte verzichtet werden. Obige Aufgabe konnte überraschenderweise durch gezielte Wahl der Verfahrensbedingungen, insbesondere durch Arbeiten in einem organischen Milieu, gelöst werden.

20

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten, wobei man ein aliphatisches Polyol in Gegenwart eines Acrylatgruppen übertragenden Enzyms in Substanz oder in einem organischen Lösungsmittel umfassendes, flüssiges Reaktionsmedium mit einer Acrylsäureverbindung oder einem Alkylester davon umsetzt und man das (die)gebildete(n) Polyolacrylat(e) nach Beendigung der Reaktion gegebenenfalls aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

25 30 Ein „aliphatisches Polyolacrylat“ in Sinne der Erfindung ist ein- oder mehrfach acryliert.

Vorzugsweise erhält man bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Reaktionsprodukt welches, bezogen auf den Gesamtgehalt an acrylierten Polyolen, niedrigacrylierte Polyole in einem molaren Anteil von etwa 20 bis 100 Mol.-%, vorzugsweise 40 bis 99 Mol.-%, insbesondere 50 bis 95 Mol.-% oder 60 bis 90 Mol.-% enthält.

In einem „niedrigacryliertes Polyol“ im Sinne der Erfindung ist dabei der Quotient B/A aus acrylierbaren Hydroxylgruppen vor der Reaktion (A) und verbleibenden acrylierbaren Hydroxylgruppen nach der Reaktion (B) < 1, wie z.B. 0,1 bis 0,9 oder 0,2 bis 0,66.

5 Das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt stellt vorzugsweise außerdem ein Produktgemisch dar, in welchem die Summe aus vollacrylierten und vollständig nicht-acrylierten Polyolen nach der Reaktion weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches abzüglich des Gewichts von gegebenenfalls enthaltenem Lösungsmittel bzw. niedermolekularen Zusätzen, beträgt.

10

Gemäß einer speziellen Ausführungsform der Erfindung kann das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt dadurch erhalten werden, dass man der Reaktionsmischung vollständig acrylierte Verbindungen hinzufügt und die Veresterungreaktion äquilibrieren lässt.

15

Der erfindungsgemäß erzielte Umsatz (molarer Anteil an Polyolacrylatestern, die mindestens eine Estergruppe tragen) liegt erfindungsgemäß bei mindestens 20 Mol.-%, wie z. B. 20 bis 100 Mol.-%, 40 bis 99 Mol.-%, 50 bis 95 Mol.-% oder 75 bis 95 Mol.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzten Mole Polyol.

20

Das flüssige organische Reaktionsmedium kann einen anfänglichen Wassergehalt von bis zu etwa 10 Vol.-% aufweisen, ist vorzugsweise aber im wesentlichen wasserfrei. Die Reaktion kann dabei in Substanz oder falls vorteilhaft auch nach Zugabe eines geeigneten organischen Lösungsmittels erfolgen.

30

Als organische Lösungsmittel finden vorzugsweise solche Verwendung, die ausgewählt sind unter Monoolen, wie C₁-C₆-Alkanolen, wie z.B. Methanol, Ethanol, 1- oder 2-Propanol, tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol, Pyridin, Poly-C₁-C₄-alkylen glykoldi-C₁-C₄-alkylethern, insbesondere Polyethylenglycoldi-C₁-C₄-alkylether, wie z.B. Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether, Polyethylenglycoldimethylether 500, C₁-C₄-Alkylencarbonaten, insbesondere Propylencarbonat, C₁-C₆-Alkylessigsäureestern, insbesondere tert.-Butyl-essigsäureester, MTBE, Aceton, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, THF, Dimethoxymethan, Dimethoxyethan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, Hexan sowie deren ein- oder mehrphasigen Mischungen.

35

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Acrylsäureverbindung und Polyol im allgemeinen in einem molaren Verhältnis von etwa 100:1 bis 1:1, wie z.B. im Bereich von 30:1 bis 3:1 oder 10:1 bis 5:1, eingesetzt.

Die anfängliche Polyolkonzentration liegt z.B. im Bereich von etwa 0,1 bis 20 Mol/l, insbesondere

0,15 bis 10 Mol/l.

Vorzugsweise ist das Polyol ausgewählt unter geradkettigen, verzweigten oder carbocyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen

5 und wenigstens 3 (veresterbaren) Hydroxylgruppen in optisch reiner Form oder als Stereoisomerengemisch. Ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen können dabei 1 oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 C-C-Doppelbindungen aufweisen. Gemischen solchen Polyole sind ebenfalls einsetzbar.

10 Das Polyol ist insbesondere ein geradkettigen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen.

Als bevorzugte Beispiele für brauchbare Polyole sind zu nennen: Glycerin, Di-, Tri- und Polyglycerine, niedermolekulares teil- oder vollständig hydrolysiertes Polyvinylacetat, 1,2,4-Butantriol,

15 Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, D-, L- und Mesoeurythrit, D- und L-Arabin, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit, Dulcitol und Inositole sowie der Mischungen und Derivate davon. Unter „Derivaten“ werden insbesondere C₁-C₆-Alkylenether, wie z. B. Methyl-

20 ether; C₁-C₄-Alkylenether, wie z.B. Ethylen- oder Propylenglycolether oder Ester von gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀ Carbonsäuren verstanden. Erfindungsgemäß eingesetzte Polyole und deren Derivate enthalten insbesondere keine Polyoxyalkyleneinheiten mit vier oder mehr Oxyalkyleneinheiten, wie z.B. die gemäß EP-A-0 999 229 verendeten Polyoxyalkylene. Bevorzugte Polyole oder Derivate davon enthalten keine Polyoxyalkyleneinheiten.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzte „Acrylsäureverbindung“ ist vorzugsweise ausgewählt unter Acrylsäure, deren Anhydride, Niedrigalkyl- d.h. C₁-C₆-Alkyl-substituierter Acrylsäure, den C₁-C₂₀-Alkylenestern davon oder Ethylenenglycoldiacrylaten; sowie Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte C₁-C₆-Alkyl-Gruppen sind insbesondere Methyl- oder Ethylgruppen. Bevorzugte C₁-C₂₀-Alkyl- Gruppen sind z.B. Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, n-, i-, sec.- oder tert.-Butyl, n- oder i-

30 Penty; außerdem n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl, und n-Octadecyl, sowie die ein oder mehrfach verzweigten Analoga davon. Bevorzugt verwendet man (Meth)Acrylsäure oder (Meth)Acrylsäurederivate.

35 Geeignete Derivate obiger Acrylsäureverbindungen, wie z.B. Acrylsäure und (Meth)Acrylsäure, sind Ester mit gesättigten und ungesättigten, cyclischen oder offenkettigen C₁-C₁₀-Monoalkoholen, insbesondere die Methyl-, Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexyl ester. davon. Die erfindungsgemäßen C₁-C₁₀-Monoalkohole umfassen bevorzugt C₁-C₆-Alkylgruppen obiger Definition

oder deren längerkettigen, gegebenenfalls verzweigten, Homologen mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder C₄-C₆-Cycloalkyl Gruppen, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, welche gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen substituiert sein können.

5

Werden keine anderen Angaben gemacht so steht erfindungsgemäß C₁-C₆-Alkyl für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, sec.- oder tert.-Butyl; n- oder tert.-Amyl, sowie geradkettiges oder verzweigtes Hexyl. C₃-C₆-Alkyl steht insbesondere für n- oder i-Propyl, n-, sec.- oder tert.-Butyl, n- oder tert.-Amyl, sowie geradkettiges oder verzweigtes Hexyl. C₁-C₄-Alkylen steht vorzugsweise für Methylen, Ethylen, Propylen oder 1- oder 2-Butylen.

10

Die erfindungsgemäß eingesetzten Enzym sind ausgewählt unter Hydrolasen, vorzugsweise Esterasen (E.C. 3.1.-.-), wie insbesondere Lipasen (E.C. 3.1.1.3), Glykosylasen (E.C. 3.2.-.-) und Proteasen (E.C. 3.4.-.-) in freier oder immobilisierter Form. Besonders geeignet sind Novozyme 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) oder Lipase aus *Aspergillus* sp., *Burholderia* sp., *Candida* sp., *Pseudomonas* sp., oder Schweinepankreas. Der Enzymgehalt im Reaktionsmedium liegt insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polyol. Die Enzyme können in der erfindungsgemäßen Umsetzung in reiner Form oder geträgt (immobilisiert) eingesetzt werden.

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis etwa 100°C wie insbesondere im Bereich von 20 bis 80°C liegt. Die Reaktionsdauer liegt gewöhnlich im Bereich von etwa 3 bis 72 Stunden.

30

Der gegebenenfalls bei der Umesterung anfallende Alkohol (in der Regel ein einwertiger Alkohol, wie z.B. Methanol oder Ethanol) oder das bei der Veresterung anfallende Reaktionswasser kann, falls erforderlich, in geeigneter Weise aus dem Reaktionsgleichgewicht, kontinuierlich oder schrittweise, entfernt werden. Hierzu eignen sich vorzugsweise Molekularsiebe (Porengröße z.B. im Bereich von etwa 3-10 Angström), oder eine Abtrennung durch Destillation, durch geeignete semipermeable Membranen oder durch Pervaporation.

35

Zur Durchmischung des Reaktionsansatzes können beliebige Verfahren eingesetzt werden. Spezielle Rührvorrichtungen sind nicht erforderlich. Das Reaktionsmedium kann ein- oder mehrphasig sein und die Reaktanden werden darin gelöst, suspendiert oder emulgiert, gegebenenfalls zusammen mit dem Molekularsieb vorgelegt. Zum Start der Reaktion kann das Medium mit dem Enzympräparat versetzt werden. Die Temperatur wird während der Reaktion auf den gewünschten Wert eingestellt.

Alternativ kann die Reaktion auch so durchgeführt werden, dass das Enzym in immobilisierter Form in einem Festbettreaktor vorgelegt und der Reaktionsansatz über das immobilisierte Enzym, gegebenenfalls im Kreislauf, gepumpt wird. Reaktionswasser und/oder –alkohol können dabei ebenfalls kontinuierlich oder schrittweise aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich in herkömmlichen Bioreaktoren durchgeführt werden. Geeignete Fahrweisen und Bioreaktoren sind dem Fachmann geläufig und z.B. beschrieben in Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stichwort „Bioreaktor“ oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage,

10 Band B4, Seiten 381ff., worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Der Betrieb des Reaktors und die Verfahrensführung können vom Fachmann den jeweiligen Erfordernissen der gewünschten Veresterungsreaktion angepasst werden.

15 Nach Beendigung der Reaktion kann man das gewünschte Polyolacrylat aus dem Reaktionsansatz isolieren, wie z.B. chromatographisch aufreinigen, und dann zur Herstellung der gewünschten Polymere oder Copolymere einsetzen.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Polyolacrylaten, wobei man wenigstens ein Polyolacrylat in obiger Weise herstellt; das Polyolacrylat aus dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls abtrennt; und, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, polymerisiert.

25 Geeignete weitere Comonomere sind: andere erfindungsgemäß hergestellte Polyolacrylate des erfindungsgemäßen Typs oder polymerisierbare Monomere, wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, deren Alkali- oder Ammoniumsalze und deren Ester, O-Vinylester von C₁-C₂₅-Carbonsäuren, N-Vinylamide von C₁-C₂₅-Carbonsäuren, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyloxazolidon, N-Vinylimidazol, quaternisiertes N-Vinylimidazol, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Styrol. Beispiele für geeignete C₁-C₂₅-Carbonsäuren sind gesättigte Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Propion- und n- und i-Buttersäure, 30 n- und i-Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure und Melissinsäure.

35 Die Herstellung solcher Polymere erfolgt beispielsweise in Analogie zu den in „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000, Electronic Release, Stichwort: Polymerisati-

on Process" allgemein beschriebenen Verfahren. Vorzugsweise erfolgt die (Co)polymerisation als radikalische Polymerisation in Form der Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation oder durch Polymerisation in Substanz, d.h. ohne Lösemittel.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Polyolacrylaten, wobei man wenigstens ein Polyolacrylat in obiger Weise herstellt; das unvollständig veresterte Polyolacrylat aus dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls abtrennt; und, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, polymerisiert.

10 Geeignete Comonomere sind z.B.: andere erfindungsgemäß hergestellte Polyolacrylate des erfindungsgemäßen Typs oder polymerisierbare Monomere, wie z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid.

15 Die Herstellung solcher Polymere erfolgt metallkatalysiert ohne alkalische Esterspaltung, wie sie z.B. US 6,359,101, DE 198 17 676, DE 199 13 260, US 6,429,342; US 6,077,979 und US 5,545,601 sind.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolacrylate zur Herstellung von Lacken und insbesondere strahlungshärtbaren Massen, wie insbesondere strahlungshärtbare Lacken. Dazu werden Polyolacrylate, wie z.B. Glycerinacrylate, Trimethylopropantriacrylate oder Pentaerythritacrylate, in Form ihrer Mono-, Di- oder Polyacrylate (bzw. deren Mischungen) als Homo- oder Copolymeren für strahlungshärtende Lacke z.B. in Dual Cure Systemen eingesetzt. Derartige Systeme sind z.B. in der WO-A-98/00456 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

30 Neben den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyolacrylaten (A) kann eine erfindungsgemäße strahlungshärtbare Masse noch folgende Komponenten enthalten:

(B) mindestens eine von (A) verschiedene polymerisierbare Verbindung mit mehreren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen,

35 (C) gegebenenfalls Reaktivverdünner,

(D) gegebenenfalls Photoinitiator sowie

(E) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

Als Verbindungen (B) kommen strahlungshärtbare, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren, d.h. mindestens zwei, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen in Betracht.

5 Bevorzugt handelt es sich bei Verbindungen (B) um Vinylether- oder (Meth)acrylatverbindungen, besonders bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d.h. die Derivate der Acrylsäure. Bevorzugte Vinylether- und (Meth)acrylat-Verbindungen (B) enthalten bis 20, bevorzugt bis 10 und ganz besonders bevorzugt bis 6, wie z.B. 2, 3, 4 oder 5 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

10 Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen (B) mit einem Gehalt an ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen von 0,1 – 0,7 mol /100 g, ganz besonders bevorzugt 0,2 – 0,6 mol / 100 g.

15 Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Verbindungen (B) liegt, wenn nicht anders angegeben, bevorzugt unter 15000, besonders bevorzugt bei 300 - 12000, ganz besonders bevorzugt bei 400 bis 5000 und insbesondere bei 500 – 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

20 Als Beispiele für Verbindungen (B) seien genannt: (Meth)acrylatverbindungen ,wie (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester; sowie Vinylether von ein- oder mehrwertigen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele einwertiger Alkohole sind insbesondere Methanol, Ethanol und n- und i-Propanol. Beispiele solcher mehrwertigen Alkohole sind z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, Neopen-tylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, D trimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole.

25

30 Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d.h. 1 mol Hydroxylgruppe kann mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester oder Vinylether von Polyesterolen handelt, sowie Urethan-, Epoxyd- oder Melamin(meth)acrylate.

5 Urethan(meth)acrylate sind z.B. erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxylalkyl(meth)acrylaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln wie Diolen, Polyolen, Diaminen, Polyaminen oder Dithiolen oder Polythiolen.

10 Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht M_n von 500 bis 20 000, insbesondere von 750 bis 10 000 besonders bevorzugt 750 bis 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

15 Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4 Mol (Meth)acrylgruppen pro 1000 g Urethan(meth)acrylat.

Epoxid(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Epoxiden mit (Meth)acrylsäure. Als Epoxide in Betracht kommen z.B. epoxidierte Olefine oder Glycidylether, z.B. Bisphenol-A-diglycidylether oder aliphatische Glycidylether, wie Butandioldiglycidether.

20 Melamin(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Melamin mit (Meth)acrylsäure oder deren Ester.

25 Die Epoxid(meth)acrylate und Melamin(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht M_n von 500 bis 20000, besonders bevorzugt von 750 bis 10000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 750 bis 3000 g/mol; der Gehalt an (Meth)acrylgruppen beträgt vorzugsweise 1 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4 pro 1000 g Epoxid(meth)acrylat oder Melamin(meth)acrylat (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

30 Weiterhin geeignet sind Carbonat(meth)acrylate, die im Mittel vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 (Meth)acrylgruppen und ganz besonders bevorzugt 2 (Meth)acrylgruppen enthalten.

35 Das zahlungsmittlere Molekulargewicht M_n der Carbonat(meth)acrylate ist vorzugsweise kleiner 3000 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 1500 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 800 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, Lösemittel Tetrahydrofuran).

Die Carbonat(meth)acrylate sind in einfacher Weise erhältlich durch Umesterung von Kohlen-säureestern mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen (Diolen, z.B. Hexandiol) und anschließende Veresterung der freien OH-Gruppen mit (Meth)acrylsäure oder auch Umesterung mit (Meth)acrylsäureestern, wie es z.B. in EP-A 92 269 beschrieben ist. Erhältlich

5 sind sie auch durch Umsetzung von Phosgen, Harnstoffderivaten mit mehrwertigen, z.B. zwei-wertigen Alkoholen.

Als Reaktivverdünner (Verbindungen (C)) kommen strahlungshärtbare, radikalisch oder katio-nisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierba-10 ren Gruppe in Betracht.

Genannt seien z.B. C₁–C₂₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinyl-ether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, α,β -ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppel-bindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C₁–C₁₀-Alkylrest, wie Methyl-methacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

20

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylpro-pionat und Vinylacetat.

25 α,β -ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride können beispielsweise sein Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt Acrylsäure.

30 Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

35 Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexylether und Vinyloc-tylether.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

5 Weiterhin sind N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon sowie N-Vinylcaprolactam einsetzbar.

Als Photoinitiatoren (D) können dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. solche in "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 oder in K. K.

10 Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London, genannten.

15 In Betracht kommen z.B. Mono- oder Bisacylphosphinoxide Irgacure 819 (Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid), wie sie z.B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin® TPO), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat, Benzophenone, Hydroxyacetophenone, Phenylglyoxylsäure und ihre Derivate oder Gemische dieser Photoinitiatoren. Als Beispiele seien genannt Benzophenon, Acetophenon, Acetonaphthochinon, Methylethylketon, Valerophenon, Hexanophen-

20 non, α -Phenylbutyrophenon, p -Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberon, 4-Morpholinobenzophenon, 4-Morpholinodeoxybenzoin, p -Diacetylbenzol, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon, β -Methylanthrachinon, *tert*-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonylsäureester, Benzaldehyd, α -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetylindol, 9-Fluorenon, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Di-*iso*-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorothioxanthon, Benzoin, Benzoin-*iso*-butylether, Chloroxanthenon, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-*iso*-propylether, 7-H-Benzoin-methylether, Benz[de]anthracen-7-on, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-

30 Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxyacetophenon, Acetophenondimethylketal, *o*-Methoxybenzophenon, Triphenylphosphin, Tri-*o*-Tolyiphosphin, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2,2-Diethoxyacetophenon, Benzilketale, wie

35 Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinone wie 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-*tert*-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Amylanthrachinon und 2,3-Butandion.

Geeignet sind auch nicht- oder wenig vergilbende Photoinitiatoren vom Phenylglyoxalsäureester-
typ, wie in DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

Unter den genannten Photoinitiatoren sind Phosphinoxide, α -Hydroxyketone und Benzophenone
5 bevorzugt.

Insbesondere können auch Gemische verschiedener Photoinitiatoren verwendet werden.

Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination mit einem Photopolymerisationspromotor,
10 z.B. vom Benzoesäure-, Amin- oder ähnlichem Typ verwendet werden.

Als weitere lacktypische Additive (E) können beispielsweise Antioxidantien, Oxidationsinhibitoren, Stabilisatoren, Aktivatoren (Beschleuniger), Füllmittel, Pigmente, Farbstoffe, Entgasungsmittel, Glanzmittel, antistatische Agentien, Flammenschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agentien, Verlaufshilfsmittel, Bindemittel, Antischaummittel, Duftstoffe, oberflächenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Weichmacher, Plastifizierer, klebrigmachende Harze (Tackifier), Chelatbildner oder Verträglichkeitsmittel (compatibilizer) verwendet werden.

Als Beschleuniger für die thermische Nachhärtung kann z.B. Zinnoctoat, Zinkoctoat, Dibutylzinn-
20 laureat oder Diaza[2.2.2]bicyclooctan verwendet werden.

Weiterhin können ein oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare Initiatoren zugesetzt werden, z.B. Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-tert.-

25 Butylperoxid, Azobis-*iso*-butyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-*iso*-propylpercarbonat, *tert*-Butylperoktoat oder Benzpinakol, sowie beispielsweise solche thermisch aktivierbare Initiatoren, die eine Halbwertszeit bei 80°C von mehr als 100 Stunden aufweisen, wie Di-*t*-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, *t*-Butylperbenzoat, silylierte Pinakole, die z. B. unter dem Handelsnamen ADDID 600 der Firma Wacker kommerziell erhältlich sind oder Hydroxylgruppenhaltige Amin-N-Oxide, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-
30 Tetramethylpiperidin-N-oxyl etc. Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren sind in "Polymer Handbook", 2. Aufl., Wiley & Sons, New York beschrieben.

Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonite in Betracht.

35

Als Chelatbildner können z.B. Ethylenediaminessigsäure und deren Salze sowie β -Diketone verwendet werden.

Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

5 Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® -Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren 10 werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

15 Weiterhin geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise N-Oxyle, wie z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4,4',4"-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit oder 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, Phenole und Naphthole, wie z.B. p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-Methyl-2,6-tert.-Butylphenol (2,6-tert.-Butyl-p-Kresol) oder 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Chinone, wie z.B. Hydrochinon oder Hydrochinon-20 monomethylether, aromatische Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatome bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, Harnstoffderivate, wie z.B. Harnstoff oder Thioharnstoff, phosphorhaltige 25 Verbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit oder schwefelhaltige Verbindungen, wie z.B. Diphenylsulfid oder Phenothiazin.

Typische Zusammensetzungen für strahlungshärtbare Massen sind beispielsweise

30 (A) 20 – 100 Gew%, bevorzugt 40 – 90, besonders bevorzugt 50 – 90 und insbesondere 60 – 80 Gew%,
(B) 0 – 60 Gew%, bevorzugt 5 – 50, besonders bevorzugt 10 – 40 und insbesondere 10 – 30 Gew%,
(C) 0 – 50 Gew%, bevorzugt 5 – 40, besonders bevorzugt 6 – 30 und insbesondere 10 – 30 35 Gew%,
(D) 0 – 20 Gew%, bevorzugt 0,5 – 15, besonders bevorzugt 1 – 10 und insbesondere 2 – 5 Gew% sowie
(E) 0 – 50 Gew%, bevorzugt 2 – 40, besonders bevorzugt 3 – 30 und insbesondere 5 – 20

Gew%,

mit der Maßgabe, daß (A), (B), (C), (D) und (E) zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Die Beschichtung von Substraten mit erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen erfolgt nach

5 üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine Beschichtungsmasse auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die gegebenenfalls enthaltenen flüchtigen Bestandteile der Bechichtungsmasse, gegebenenfalls unter Erhitzen, entfernt. Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakein, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Coextrudieren erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m².

Weiterhin wird ein Verfahren zum Beschichten von Substraten offenbart, bei dem man die Be-

15 schichtungsmasse auf das Substrat aufbringt und gegebenenfalls trocknet, mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder bevorzugt unter Inertgas härtet, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zur Höhe der Trocknungstemperatur und anschließend bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt.

20 Das Verfahren zum Beschichten von Substraten kann auch so durchgeführt werden, dass nach dem Aufbringen der Beschichtungsmasse zunächst bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt und anschließend mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter Sauerstoff oder bevorzugt unter Inertgas gehärtet wird.

25 Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme kann gewünschtenfalls ausschließlich thermisch erfolgen. Im allgemeinen härtet man die Beschichtungen jedoch sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch thermisch.

30 Die Härtung kann auch zusätzlich oder anstelle der thermischen Härtung durch NIR-Strahlung erfolgen, wobei als NIR-Strahlung hier elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 760 nm bis 2,5 m, bevorzugt von 900 bis 1500 nm bezeichnet ist.

35 Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine thermische, NIR und/oder Strahlungshärtung erfolgen.

Als Strahlungsquellen für die Strahlungshärtung geeignet sind z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulstrahler, Metallhalogenidstrahler, Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlungshärtung ohne Photoinitiator möglich ist, oder Excimerstrahler. Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht im Wellenlängenbereich von $\lambda=200$ bis 700 nm strahlt, besonders bevorzugt von $\lambda=200$ bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt $\lambda=250$ bis 400 nm, oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

Selbstverständlich sind auch mehrere Strahlungsquellen für die Härtung einsetzbar, z.B. zwei bis vier. Diese können auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

15

Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluss von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Des Weiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der Weise, wie sie in der DE-A1 199 57 900 beschrieben ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei man

- i) ein Substrat mit einer Beschichtungsmasse, wie zuvor beschrieben, beschichtet,
- ii) flüchtige Bestandteile der Beschichtungsmasse zur Filmbildung unter Bedingungen entfernt, bei denen der Photoinitiator (C) im wesentlichen noch keine freien Radikale ausbildet,
- 30 iii) gegebenenfalls den in Schritt ii) gebildeten Film mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird, und anschließend gegebenenfalls den mit dem vorgehärteten Film beschichteten Gegenstand mechanisch bearbeitet oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Substrat in Kontakt bringt, und
- 35 iv) dem Film thermisch oder mit NIR-Strahlung endhärtet.

Dabei können die Schritte iv) und iii) auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, d. h. der Film kann zuerst thermisch oder per NIR-Strahlung und dann mit energiereicher Strahlung gehärtet werden.

5 Weiterhin sind auch Substrat, beschichtet mit einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Erfindung wird nun anhand folgender Beispiele näher erläutert.

10 Allgemeine Angaben:

A) Gaschromatographie:

Die Reaktionsprodukte von Glycerin und Trimethylolpropan mit den Acrylaten wurden gaschromatographisch auf einer Kapilarsäule CP-Sil 19 (14% Cyanopropyl-phenyl, 86% Dimethylpolysiloxane) der Firma Varian aufgetrennt. Zur GC-Analyse der Reaktionsprodukte von Sorbit und Erythrit mit Acrylaten wurden 50 µl Reaktionslösung mit 950 µl Sylon HTP (Firma Supelco) für 10 min bei 20 °C behandelt und anschließend auf einer Kappilarsäure CP-Sil 5 (100% Dimethylpolysiloxane, Firma Varian) analysiert.

20 B) Bestimmung des „Gesamtextrahierbaren Anteils“:

Der gesamtextrahierbare Anteil thermisch gehärteter Lacke wird durch Aceton-Extraktion thermisch gehärteter Lack-Tabletten bestimmt

a) Herstellung der Lacktabletten und Prüfung:

Die zu prüfenden Lacke werden frisch angesetzt (ohne Fotoinitiator) eingewogen (5 g). Die

25 Lack-Tabletten werden 24 h bei 60°C im Trockenschrank gehärtet. Nach der Härtung werden die Filme halbiert. Jede Hälfte wird eingewogen (Analysenwaage, je ein Becher für die Extraktion und ein Becher ohne Aceton zum Vergleich). In den einen Becher (Ac) werden 100 g Aceton gefüllt. Beide Becher werden mit Deckeln verschlossen und 24 h bei 23°C / 55% relative Luftfeuchte gelagert.

30 Nach der Lagerung wird das Aceton aus den Ac-Bechern geschüttet (durch ein Nylon-Sieb, um evtl. Tabletten-Bruchstücke zurückzuhalten). Alle Becher werden ohne Deckel 2h bei 80°C getrocknet und nach dem Abkühlen zurückgewogen.

b) Berechnung:

$$\frac{m_0 Lu - m_1 Lu}{m_{T_0} Lu} * 100 = \Delta Lu \text{ (% Verlust luftgelagerte Tablette)}$$

$$5 \quad \frac{m_0 Ac - m_1 Ac}{m_{T_0} Ac} * 100 = \Delta Ac \text{ (% Verlust acetongelagerte Tablette)}$$

$$\Delta Ac - \Delta Lu = \% \text{ extrahierbarer Anteil}$$

10 $m_{T_0} Lu$ Masse Tablette Lu vor Lagerung in Luft

$m_0 Lu$ Masse Becher + Tablette Lu vor Lagerung in Luft

15 $m_1 Lu$ Masse Becher + Tablette Lu nach Lagerung in Luft

10 $m_{T_0} Ac$ Masse Tablette Ac vor Lagerung in Aceton

$m_0 Ac$ Masse Becher + Tablette Lu vor Lagerung in Aceton

15 $m_1 Ac$ Masse Becher + Tablette Lu nach Lagerung in Aceton

c) Blindprobe

Die bei jeder Bestimmung mitgeprüfte Blindprobe ($\frac{1}{2}$ Tablette 24 h an Luft) dient der Erfassung eventueller Materialverluste während der Trocknung. Erfahrungsgemäß verlieren alle

20 Blindproben bei der Trocknung 0,2% - 0,5%. Dieser Verlust wird vom Verlust der extrahierten Probe abgezogen.

Beispiel 1: Umsetzung von TMP mit Methylacrylat in MTBE

20 Eine Mischung aus 0,1 mol (13,4 g) Trimethylopropan (TMP), 1,0 mol (86,1 g) Methylacrylat, 200 ml MTBE, 20 g 5 Å Molsieb und 2,0 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 24 h unter Rückfluß gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert, MTBE im Vakuum abrotiert und 22 g Rohprodukt (klare, gelbliche Flüssigkeit) erhalten.

30 Eine Probe wurde entnommen, silyliert und mittels GC analysiert. Laut GC-Analyse setzte sich

das Produkt wie folgt zusammen: 16 % TMP, 60 % TMP-monoacrylat, 21 % TMP-diacrylat, <1 % TMP-triacrylat.

Beispiel 2: Umsetzung von Glycerin mit Methylacrylat in MTBE, ohne Molsieb

35 Eine Mischung aus 125 mmol (11,5 g) Glycerin, 1,25 mol (107,6 g) Methylacrylat, 250 ml Aceton und 2,5 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 2 Tage bei 40 °C geschüttelt.

Das Enzym wurde abfiltriert (kann wiederverwendet werden) und Aceton im Vakuum abrotiert. Man erhielt 27 g Rohprodukt (klare, gelbliche Flüssigkeit).

5 Eine Probe wurde entnommen, silyliert und mittels GC analysiert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 6 % Glycerin, 54 % Glycerin-monoacrylat, 37 % Glycerin-diacrylat, <1 % Glycerin-triacrylat.

Gesamtextrahierbarer Anteil nach thermischer bzw. UV-Härtung: < 5 Gew.-%

10 Beispiel 3: Umsetzung von TMP mit Methylacrylat

a) Eine Mischung aus 0,5 mol (67 g) TMP, 5 mol (430,5 g) Methylacrylat, 100 g Molsieb (5 Å) und 10 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 72 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert und das Filtrat von den niederflüchtigen Bestandteilen destillativ abgetrennt. Es ergaben sich 142 g TMPTA (klare, farblose Flüssigkeit).

15

Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse war TMP zu >99 % umgesetzt worden, d.h. es entstand fast vollständig Triacrylat.

Gesamtextrahierbarer Anteil nach UV-Härtung: < 5 Gew.-%

20 b) Eine Mischung aus 0,5 mol (67 g) TMP, 5 mol (430,5 g) Methylacrylat, 100 g Molsieb (5 Å) und 10 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 24 h bei 40 °C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert und das Filtrat von den niederflüchtigen Bestandteilen destillativ abgetrennt. Es ergaben sich 104 g Produkt (klare, farblose Flüssigkeit).

25 Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 2 % TMP, 22 % TMP-monoacrylat, 72 % TMP-diacrylat, <3 % TMP-triacrylat.

Gesamtextrahierbarer Anteil nach thermischer bzw. UV-Härtung: < 5 Gew.-%

Beispiel 4: Umsetzung von TMP mit Acrylsäure (Vergleichsbespiel 1)

30 Eine Mischung aus 0,5 mol (67 g) TMP, 0,5 Gew.-% H₂SO₄, 1,8 mol (99 g) Acrylsäure wurde in Cyclohexan gelöst und anfallendes Reaktionswasser bis zu einem Umsatz von 50% bzw. 66% ausgekreist. Der Ansatz wurde jeweils bis zur Säurezahl 40 destillativ aufgereinigt. Es ergaben sich 108 g bzw. 120 g Produkt (klare, gelbliche Flüssigkeiten).

Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen.

5 Umsatz [50 %]: 15% TMP, 45% TMP-monoacrylat, 23% TMP-diacrylat, 17% TMP-triacrylat.

Gesamtextrahierbarer Anteil nach thermischer Härtung: 33 Gew.-% (Butylacetat, Raumtemp.)

Gesamtextrahierbarer Anteil nach UV-Härtung: 47 Gew.-% (Butylacetat, Raumtemp.)

Umsatz [67 %]: 2% TMP, 15% TMP-monoacrylat, 25% TMP-diacrylat, 59% TMP-triacrylat.

10 Gesamtextrahierbarer Anteil nach thermischer Härtung: 64 Gew.-% (Butylacetat, Raumtemp.)

Gesamtextrahierbarer Anteil nach UV-Härtung: 27 Gew.-% (Butylacetat, Raumtemp.)

Beispiel 5: Umsetzung von Glycerin mit Ethylacrylat in tert.-Butanol

Eine Mischung aus 5 mmol (0,46 g) Glycerin, 50 mmol (5,0 g) Ethylacrylat, 10 ml tert-Butanol, 1

15 g Molsieb (5 Å) und 0,1 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 3 Tage bei 20 °C geschüttelt.

Eine Probe wurde entnommen, silyliert und mittels GC analysiert.. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 5 Gew.-% Glycerin, 42 Gew.-% Glycerinmonoacrylat, 53Gew.

20 % Glycerindiacrylat und <1 Gew. % Glycerintriacrylat.

Beispiel 6: Umsetzung von Glycerin mit Methylacrylat

Eine Mischung aus 125 mmol (11,5 g) Glycerin, 1,25 mol (107,6 g) Methylacrylat, 250 ml Aceton und 2,5 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 2 Tage bei 40 °C geschüttelt.

25 Das Enzym wurde abfiltriert (und kann wiederverwendet werden). Aceton wurde im Vakuum abrotiert. Es wurden 19,4 g Rohprodukt (klare, gelbliche Flüssigkeit) erhalten.

Eine Probe wurde entnommen, silyliert und mittels GC analysiert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 15 Gew.-% Glycerin, 37 Gew. % Glycerinmonoacrylat, 46

30 % Glycerindiacrylat und <1 Gew. % Glycerintriacrylat.

Beispiel 7: Umsetzung von Glycerin und Methylacrylat in Aceton

Eine Mischung aus 0,5 mol (46,3 g) Glycerin, 5 mol (430,5 g) Methylacrylat, 500 ml Aceton, 100 g Molsieb (5 Å) und 10,0 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 72 Stunden bei 20 °C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert (und kann wiederverwendet werden) und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Es wurden 80,9 g Rohprodukt (klare, farblose Flüssigkeit) erhalten.

5

Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 8 Gew.-% Glycerin, 48 Gew.-% Glycerinmonoacrylat, 41 Gew. % Glycerindiacrylat und 3 Gew. % Glycerintriacylat.

10 Beispiel 8: Umsetzung von Glycerin und Methylmethacrylat ohne Lösungsmittel, ohne Molsieb

Eine Mischung aus 5 mmol (0,46 g) Glycerin, 50 mmol (5,0 g) Methylmethacrylat und 0,1 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 24 Stunden bei 20 °C geschüttelt.

15 Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 15 Gew.-% Glycerin, 55 Gew.-% Glycerinmonoacrylat, 30 Gew. % Glycerindiacrylat und <1 Gew. % Glycerintriacylat.

Beispiel 9: Umsetzung von Erythrit und Methylacrylat in tert-Butanol

20 50 mmol Erythrit (6,1 g), 500 mmol Methylacrylat, 300 ml tert-Butanol und 1,0 g immobilisierte Lipase aus *Candida antartica* (Novozym 435) wurden 72 Stunden bei 40 °C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert und der Überschuss Methylacrylat und das Solvens am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 40 °C entfernt.

25 Man erhielt 14,1 g Wertprodukt, das laut GC-Analyse 21 Gew.-% Erythrit, 49 Gew.-% Erythritmonoacrylat, 29 Gew.-% Erythritdiacrylat und < 0,2 Gew.-% Erythrittriacrylat enthielt.

Beispiel 10: Umsetzung von Sorbit mit Methylacrylat in tert-Butanol

30 In einem Vierhals-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 63,8 g Sorbit (0,35 mol), 301,3 g Methylacrylat (3,5 mol), 2100 ml tert Butanol und 7,0 g lyophilisierte Lipase aus *Burholderia* sp. bei 40 °C 72 Stunden gerührt. Anschließend filtrierte man mit einer Filtermutsche (D3 mit Kieselgelschicht) die Lipase und nicht gelöstes Sorbit ab und entfernte überschüssiges Methylacrylat und Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40 °C im Vakuum. Man erhielt 83,3 g Produkt.

35

Die GC-Analytik ergab einen Gehalt von 45 Gew.-% Sorbitmonoacrylat, 42 Gew.-% Sorbitdiacrylat, 3 Gew.-% Sorbitriacrylat und 10 Gew.-% Sorbit.

Beispiel 11: Herstellung einer gehärteten Lackschicht

5 a) Thermische Härtung:

Eine Mischung aus 16 Gew.-% eines Reaktionsprodukts aus Beispiel 3b bzw. 2, 50 Gew.-% Basonat HI 100, 34 Gew.-% eines Polyols sowie eine Mischung aus 3,5 Gew.-% Irgacure® 184 (Ciba Speciality Chemicals) und 0,5 Gew.-% Lucirin TPO® (BASF AG) wurden unter Zusatz von 1 Gew.-% DBTL in Butyl-Acetat gelöst und für 16 h bei 60°C thermisch gehärtet. Es entstand ein 10 farbloser, nach 30 min klebfreier Film. Dieser wurde nach 16h abgekühlt und bei RT für 24h mit Aceton extrahiert und anschließend getrocknet.

b) UV-Härtung:

Die Beschichtungsmasse wurde fünfmal unter einer undotierten Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 120 W/cm) mit einem Lampenabstand zum Substrat von 12 cm und einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min belichtet. Die Schichtdicke nach der Belichtung betrug ca. 50 µm.

Die Pendeldämpfung wurde nach DIN 53157 mit 118 bzw. 110 bestimmt und ist ein Maß für die Härte der Beschichtung. Die Angabe erfolgt in Pendelschlägen. Hohe Werte bedeuten dabei 20 hohe Härte. Die Erichsentiefung wurde nach DIN 53156 mit 4,6 bzw. 7,0 bestimmt und ist ein Maß für die Flexibilität und Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm). Hohe Werte bedeuten hohe Flexibilität. Die Haftung mit Gitterschnitt wurde gemäß der DIN 53151 ermittelt und in Noten angegeben. Kleine Werte bedeuten hohe Haftung. Es ergab sich jeweils eine 0/5 Beurteilung.

25

Für Vergleichsbeispiel 1 [50%] ergeben sich folgende Werte:

Pendeldämpfung: 32; Erichsentiefung: 8,9; Haftung: 1/5.

Es zeigt sich somit, dass unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolacrylate polymerbeschichtungen mit deutlich verbessertem Eigenschaftsprofil herstellbar sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten, wobei man ein aliphatisches Polyol in Gegenwart eines Acrylatgruppen übertragenden Enzyms in Substanz oder in einem ein organisches Lösungsmittel umfassendes, flüssiges Reaktionsmedium mit einer Acrylsäureverbindung oder einem Alkylester davon umsetzt, und man das (die) gebildete(n) Polyolacrylat(e) nach Beendigung der Reaktion gegebenenfalls aus dem Reaktionsgemisch isoliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das flüssige Reaktionsmedium einen anfänglichen Wassergehalt von weniger als etwa 10 Vol.-% aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Acrylsäureverbindung und Polyol in einem molaren Verhältnis von etwa 100:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Acrylsäureverbindung ausgewählt ist unter Acrylsäure, Niedrigalkyl-substituierter Acrylsäure, und den Alkylestern dieser Verbindungen, sowie Mischungen davon.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyol ausgewählt ist unter geradkettigen oder verzweigten oder carbocyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen und wenigstens 3 (veresterbaren) Hydroxylgruppen in optisch reiner Form oder als Stereoisomerenengemisch oder Mischungen unterschiedlicher Polyole.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Polyol ausgewählt ist unter geradkettigen, verzweigten oder cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Reaktionsmedium ein vollständig acryliertes Polyolacrylat hinzugefügt wird, wobei das Polyolacrylat der Ester einer Acrylsäureverbindung und eines Polyols gemäß der Definition in einem der vorhergehenden Ansprüche ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyol ausgewählt ist
AE 200101059 K/GS 22.11.2002

unter Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, 1,2,4- Butantriol, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pentaeurythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, D-, L- und Mesoerythrit, D- und L- Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit, Dulcit und Inositole sowie der Mischungen und Alkoxylate, vorzugsweise Ethoxy- bzw. Propoxylate davon.

5

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Enzym ausgewählt ist unter Hydrolasen, vorzugsweise Esterasen (E.C. 3.1.-.-), wie insbesondere Lipasen (E.C. 3.1.1.3), Glykosylasen (E.C. 3.2.-.-) und Proteasen (E.C. 3.4.-.-) in freier oder immobilisierte Form.

10

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das organische Lösungsmittel ausgewählt ist unter C₁-C₆-Alkanolen, Pyridin, Polyalkylenglykoldialkylether, Alkylencarbonat, C₁-C₆-Alkyl-alkancarbonsäureester, Aceton, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, THF, Dimethoxymethan, Dimethoxyethan, und Mischungen davon.

15

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Enzymgehalt im Reaktionsmedium im Bereich von etwa 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polylol liegt.

20

12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis etwa 100°C liegt.

13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Reaktionsmedium ein- oder mehrphasig ist und worin die Reaktanden gelöst, suspendiert oder emulgiert vorliegen.

30

14. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man während der Umesterung anfallenden Alkohol oder bei der Veresterung anfallendes Reaktionswasser aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt.

15. Verfahren zur Herstellung von polymeren Polyolacrylaten, wobei man wenigstens ein Polyolacrylat nach einem Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche herstellt; das Polyolacrylat aus dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls abtrennt; und, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, polymerisiert.

35

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei man ein im wesentlichen Polyol-mono-acrylate ent-

haltendes Reaktionsprodukt mit wenigstens einem Comonomeren zu einem linearen Copolymerisat umsetzt.

17. Polymeres Polyolacrylat erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 und 16.

18. Polyolacrylat erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

19. Polyolacrylate nach Anspruch 18 mit einem molaren Anteil an Verbindungen, die sowohl 10 Alkohol- als auch Acrylat-Funktionalisierung aufweisen, von etwa 60 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl Polyolacrylat.

20. Verwendung eines polymeren Polyolacrylats nach Anspruch 17 zur Herstellung von Lacken, wie insbesondere strahlungshärtbaren und / oder thermisch härtbaren Lacken . 15

21. Verwendung nach Anspruch 20, wobei die Lacke einen gesamtextrahierbaren Anteil, insbesondere nach thermischer Härtung, von weniger als 20 Gew.-% aufweisen.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 und 21 wobei die Lacke nach alleiniger 20 thermischer Härtung nicht klebrig sind.

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten sowie ein
5 Verfahren zur Herstellung polymerer Polyolacrylate, die nach diesem Verfahren erhältlichen Po-
lymere und deren Verwendung zur Herstellung von strahlenhärtbarer und thermisch härtbarer
Lacke.